

Hana VĚŽNÍKOVÁ¹

STANOVENÍ NÁCHYLNOSTI HOŘLAVÝCH KAPALIN K SAMOVZNÍCENÍ MACKEY TESTEM

THE SPONTANEOUS COMBUSTION LIABILITY ASSESSMENT OF COMBUSTIBLE
LIQUIDS BY MACKEY TEST

Abstrakt

Jednou z neadiabatických metod, Mackey testem, byl hodnocen sklon rostlinných olejů k samovznícení. Výsledky získané postupem podle ASTM D 3523-92(2002) byly porovnány s hodnotami jodového čísla, které hodnotí počet oxidace schopných dvojných vazeb v molekule oleje. Dále bylo diskutováno ovlivnění výsledku podmínkami při stanovení a dalšími faktory.

Klíčová slova: samovznícení, rostlinné oleje, diferenciální Mackey test

Abstract

The proneness to self-ignition of vegetable oils has been tested by ones of the non-adiabatic methods, the Differential Mackey Test. The results obtained by method ASTM 32523-91(2002) have been compared to the iodine values assessed number of double bonds susceptible to oxidation in oil molecule. The results interference by test conditions and the other influence factors are discussed.

Key words: self-ignition, vegetable oils, Differential Mackey Test

Úvod

Používání olejů a tuků je vždy spojeno s nebezpečím požáru s ohledem na jejich hořlavost. Zejména průmyslové podniky zpracovávající a skladující zemědělské produkty a oleje ve velkých množstvích, se vyznačují značným nebezpečím požáru nebo výbuchu, které vyplývá jak z charakteru zpracovávaných surovin i produktů. Mnohaletá praxe i zkušenost potvrzuje, že rostlinné i živočišné tuky a oleje se vyznačují intenzivním hořením provázeným mimořádným vývinem kouře a rozkladem zplodin. Pálením tuků vznikající akrolein vyvolává podráždění sliznic. Vysoká teplota působí na velkou vzdálenost a zasažené produkty vytvářejí lehce vznětlivé a výbušné páry, jsou-li v příznivé koncentraci smíšeny se vzdušným kyslíkem. S ohledem na uvedená rizika je nezbytné v závodech zpracovávajících rostlinné oleje nebo skladujících takové materiály ve větších množstvích důsledně provádět zejména preventivní opatření. K těmto opatřením patří i řádné ohodnocení požárního nebezpečí zpracovávaných látek, protože některé z těchto látek mají navíc sklon k samozahřívání.

Tento sklon k samozáhvěvu se projeví po jejich nanesení na pevný, většinou pórovitý nebo vláknitý podklad. Z hlediska chemických reakcí se při jejich samozáhvěvu nejvíce uplatňují oxidační a polymerizační reakce s řetězovým charakterem. Nanesení olejů na pevnou látku usnadňuje přístup kyslíku k povrchu a zvětšuje plochu povrchu oleje,

¹ Ing., VŠB- TU Ostrava, Fakulta bezpečnostního inženýrství, Katedra bezpečnostního managementu, Lumírova 13, 700 30 Ostrava- Výškovice, e-mail: hana.veznikova@vsb.cz

který je pak lépe oxidovatelný. Dvojně, tzv. nenasycené vazby mezi uhlíkovými atomy jsou v molekule olejů nejsnáze oxidovatelné; čím je počet těchto dvojných vazeb vyšší, tím větší sklon k samozáření oleje projevují. Struktura molekuly oleje, způsob jeho nanesení na pevný podklad a teplota, při níž k oxidaci dochází, jsou základními parametry, které ovlivňují intenzitu probíhajících pochodů.

Jednoduchou analytickou metodou, která umožňuje určit obsah dvojných vazeb v kapalných látkách, je stanovení jodového čísla. Tato metoda nepostihuje všechny faktory, které ovlivňují reaktivitu olejů a výrobků z nich a proto byly hledány další metody pro hodnocení nebezpečí jejich samozáření.

Pro oleje a látky podobného charakteru jsou nejvíce používány dvě metody, obě založené na izotermickém principu. Jedná se o metodu používanou pro hodnocení rizika samozáření látek při dopravě a metoda Mackey test. Obě metody mají některé společné rysy. Hodnocený vzorek je v drátěném košíku umístěn v reakčním prostoru, který je vyhříván na konstantní teplotu. Během stanovení je sledována teplota tohoto reakčního prostoru a teplota vzorku.

V této práci je provedeno hodnocení tří druhů olejů metodou Mackey test, v modifikaci podle ASTM D3523-92 (2002) [1] a porovnání získaných výsledků s hodnocením metodou jodového čísla [5].

Metody hodnocení sklonu k samovznícení

Samovolné vznícení je velmi komplikovaný proces, který je ovlivněn mnoha faktory. Je to proces na bázi exotermických reakcí, především oxidačních, ve kterém je vznikající teplo odváděno do okolí vedením, radiací a někdy i vlhkostí, která při těchto reakcích vzniká. Teplo je pohlcováno okolní hmotou, která byla dosud nezasazena samozářením. Teplota této okolní hmoty se zvyšuje a to opět vede ke zvýšení rychlosti oxidačních reakcí a tedy i ke zvýšení množství vznikajícího tepla. Jestliže je teplo vznikající vyšší než teplo odvedené do okolí, dochází k samozáření. Teplo, které při tom vzniká, může vést až k zahřátí hmoty na teplotu vznícení a pak nastává samovolné vznícení. Klasickým případem je samovznícení stohu sena nebo slámy. Protože se tyto pochody většinou odehrávají uvnitř nahromaděného materiálu, kde probíhají v omezené části materiálu a okolní materiál plní úlohu izolace, je možno samovolné vznícení označit za adiabatický proces.

Z tohoto poznatku vychází řada zkušebních metod, kdy je hodnocený materiál testován za adiabatických nebo téměř adiabatických podmínek [14, 15, 19]. Tyto metody jsou používány ke klasifikaci materiálu, zejména uhlí, a také k výzkumným účelům, protože umožňují studium chování hodnoceného materiálu za podmínek velmi blízkých skutečným podmínkám. Dále umožňují stanovit časový průběh samovolného zahřívání a to není možné žádnou z dalších používaných metod. Žádná z těchto metod nebyla zatím standardizována a to je velkou překážkou pro vzájemné porovnání získaných výsledků.

Pro klasifikaci a vzájemné porovnání výsledků se velmi často používají metody založené na izotermickém principu. Jsou méně náročné na přístrojové vybavení než metody adiabatické a některé z nich jsou standardizovány, takže umožňují vzájemné srovnání výsledků stanovených za identických podmínek stanovení.

Jedním z takových testů je Test N. 4: „Zkušební metoda pro látky schopné samozáření“, uvedený v oddílu 33, části 3 Manuálu zkoušek a kritérií [13]. Tímto testem se podle předpisu pro dopravu nebezpečného zboží [11] klasifikují látky, které představují nebo mohou představovat nebezpečí při dopravě s ohledem na svou nebezpečnou vlastnost, kterou je samozápalnost při styku se vzduchem.

Mezi látky samozápalné, třída 4.2, jsou zahrnuty dva typy látek:

- Látky pyroforní – látky včetně směsí a roztoků (kapalné nebo tuhé), které při styku se vzduchem již v malých množstvích vzplanou do 5 minut.
- Látky a předměty schopné samoohřevu – látky a předměty včetně směsí a roztoků, které jsou ve styku se vzduchem bez přívodu energie zvenčí schopné se samovolně zahřívat. Tyto látky mohou vzplanout jen ve velkých množstvích – řádově kilogramy, a po dlouhé době (hodiny nebo dny).

Oleje nanesené na pevných nosičích nebo směsi pevných látek s oleji, jako například zbytky po lisování olejových semen (UN číslo 2217), jsou touto metodou hodnoceny jako nebezpečné z hlediska samozáehřevu při dopravě. Ačkoliv se vyskytly určité připomínky k provedení aparatury a způsobu vyhodnocení výsledků [9], metoda je používána již řadu let. Touto aparaturou je také vybavena laboratoř na Fakultě bezpečnostního inženýrství VŠB - TU Ostrava.

K metodám založeným na izotermickém principu patří také metoda Mackey test, která patří k empirickým metodám. Především je určena pro hodnocení olejů a tuků a jejich chování při samozáehřevu, k němuž dochází v důsledku oxidace. Stejně jako test pro hodnocení nebezpečného zboží, je i při tomto testu zahříváno malé množství materiálu na vyšší teplotu a nárůst jeho teploty je zaznamenáván. Z tohoto měření jsou pak vyvozovány závěry o nárůstu teploty, je-li uloženo velké množství materiálu za teplot nižších, než byly teploty při laboratorním pokusu.

Jedná se o velmi starou metodu; podle Bowese [4] pocházejí první zmínky o této metodě z roku 1895 (Mackey W. McD., J. Soc. Chem. Ind., 14, 940) a 1896 (Mackey W. McD., J. Soc. Chem. Ind., 15, 90). Metoda nazývaná „Mackey test“ byla používána pro hodnocení samozáehřevu a nebezpečí vznícení spojeného s oxidací olejů používaných v průmyslu zpracovávajícím vlnu. Postupně začala být také využívána v dalších průmyslových odvětvích, která vyrábějí rostlinné oleje jejich lisováním, a byla využívána pojišťovnami pro hodnocení rizik těchto provozů.

V tomto testu je vzorek oleje rovnoměrně nanesen na vatu z bavlny (cotton silver, cotton) v poměru hmotností 1 díl vaty ke 2 dílům oleje. Pak je vata s olejem srolována do tvaru válce o délce cca 75 mm a průměru cca 30 mm tak, že měřicí sonda (teploměr nebo termočlánek) je vložen do středu válce. Vytvarovaný vzorek je vložen do ochranného košíku a umístěn do přístroje do větratelného prostoru obklopeného dvojitém pláštěm vyhříváným vařící vodou. Jestliže teplota vzorku dosáhne teploty 200°C během dvou hodin, je vzorek považován za nebezpečný.

V průběhu let došlo k různým úpravám v konstrukci aparatury nebo v postupu stanovení a také v způsobu hodnocení výsledků. Jedna z modifikací této metody je nazývána „Diferenciální Mackey test“ a byla standardizována v ASTM D3523-92(2002)[1]. Touto metodou byly získány výsledky uvedené v této práci.

Metoda je určena pro hodnocení sklonu k samovolnému zahřívání kapalin i pevných látek. Je určena pro kvalitativní hodnocení tohoto sklonu při vystavení vzorku působení vzduchu při teplotě zkoušky. Je použitelná pro testování kapalin a pevných látek nanesených na celulózovém povrchu. Nemůže být tedy použita pro hodnocení samozáehřevu na kovových, nebo kovy kontaminovaných površích.

Metoda není určena pro získání kvantitativního hodnocení, jako je na příklad určení enthalpie reakce vzorku se vzduchem; tato data je možno získat použitím adiabatického kalorimetru. Pozitivní rozdíl mezi teplotou vzorku během pokusu a teplotou referenční je důkazem termochemické reakce ve vzorku. V případě, že je rozdíl mezi teplotou vzorku a referenční teplotou záporný, nelze vyloučit, že dojde k samozáehřevu, jestliže bude hodnocený olej vystaven teplotě vyšší, než byla teplota zkoušky.

Srovnáním výsledků, které jsou získána na starším jednokomorovém přístroji a novějším typem podle ASTM D3523-92(2002) se zabývali Salgová a Dvořák [10]. Místo chirurgické gázy použili bavlněnou vatu a jako náplň lázně vodu. Za těchto podmínek hodnotili sklon k samovznícení u lněné fermeže.

V poslední době se kromě adiabatických nebo izotermických metod prosazují při hodnocení sklonu látek k samovznícení také metody kalorimetrické. Metody termické analýzy, zejména DTA a DSC jsou využívány pro výzkumné i ryze praktické účely.

Využívání diferenciální skenovací kalorimetrie jako prostředku pro hodnocení sklonu k samozáhřevu je popisuje například Baylon [3]. Několik vzorků rostlinných olejů, které měly různě silný sklon k samozáhřevu bylo touto metodou hodnoceno jak ve vzduchu, tak v dusíku, aby bylo možno rozlišit efekt oxidačních reakcí od jiných procesů, které při zahřívání probíhají. Podle autorů [3] je možné pomocí této metody určit indukční periodu oleje, tři rozdílné exotermické jevy a teplotu vznícení (autoignition temperature), která je relativně nezávislá na druhu oleje.

Výše uvedené metody jsou založeny na měření tepelných efektů v různém uspořádání a v různém režimu zahřívání. Sklon k samovznícení je také hodnocen pomocí metod, které jsou zaměřeny na chemickou strukturu olejů. K těmto metodám patří například stanovení jodového čísla, což je metoda, která byla použita i v této práci, nebo plynová chromatografie s hmotnostním detektorem.

Metody, hodnotící sklon k samovznícení na základě chemického složení olejů, vychází z představy, že reaktivita látky ke kyslíku závisí na obsahu dvojných vazeb, které jsou atakovány oxidačními činidly. Těmito metodami dají zejména odlišit látky se silným sklonem k samovznícení od látek, které tuto vlastnost nemají.

V principu se měření provádí tak, že hodnocená látka v kapalně formě je titrována činidlem, které obsahuje jód, jako jodid bromný BrI (Hanusova metoda) nebo jodid chlorný ClI (Wijsova metoda). Jód štěpí dvojně vazby a váže se na molekulu hodnocené látky. Čím vyšší je spotřeba jódu, tím vyšší je obsah dvojných vazeb. Jodové číslo je udáváno jako spotřebovaný jód (v gramech) na 100 gramů hodnocené látky. Jestliže je jodové číslo větší než 100, je olej považován náchylný k samovznícení.

Stanovení jodového čísla je také standardizováno normou ČSN EN ISO 3961[5] pro hodnocení olejů a tuků. Je používána i pro jiné materiály, jako methylestery mastných kyselin [6], polyethery pro výrobu polyurethanů [7] nebo pro světlé ropné výrobky [8]. Je předmětem i řady zahraničních norem, jako ASTM D555, ASTM D 1959 nebo EN 14111. Z tohoto širokého používání je patrné, že metoda je schopna přinášet hodnotné výsledky, které jsou měřítkem sledovaných vlastností. Při hodnocení sklonu k samovznícení však v některých případech nedává jednoznačnou odpověď.

Tuto nesrovnalost lze vysvětlit tím, že oleje nebo výrobky z nich nejsou z hlediska chemického jednoznačně definované chemické látky, ale směsi různých chemických látek. Protože oxidace probíhá jako řetězová reakce, je citlivá i na malá množství příměsí, které mohou její průběh urychlit, jako například soli manganu, které jsou používána jako sikativy. Zpomalení reakce naopak způsobí tzv. antioxidanty, jako betakaroten, polyfenoly nebo sloučeniny selenu, které jsou do olejů záměrně přidávány, aby se prodloužila jejich životnost. Obsah těchto látek není uvedenou metodou detekovatelný a to vede k rozdílu ve výsledcích.

Proto se metody, které hodnotí sklon materiálů k samovznícení na základě jejich tepelného projevu při styku s kyslíkem, jeví jako vhodnější pro studium tohoto problému. Metoda jodového čísla je ovšem nezastupitelná, jestliže musí být hodnocení provedeno rychle a bez speciální aparatury.

Metody měření

V této práci jsou z hlediska náchylnosti k samovznícení hodnoceny rostlinné oleje a jeden živočišný tuk, viz tabulka č. 1. U hodnocených vzorků bylo stanoveno jodové číslo a provedeno měření sklonu k samovznícení metodou „Diferenciální Mackey test“ při dvou teplotách. Výsledky získané oběma metodami byly vyhodnoceny a porovnány.

Popis měřicí aparatury

Na rozdíl od původního uspořádání, které má jen jednu vyhřívanou komoru, má přístroj v provedení „Diferenciální Mackey test“ dvě vyhřívané komory. Do každé je vkládán válcový košík z jemného drátěného pletiva, do kterého se umísťuje bavlněná chirurgická gáza (surgical gauze, cotton gauze). Do referenční komory se dává čistá gáza, do vzorkové se umísťuje gáza napuštěná vzorkem.

V původním jednokomorovém uspořádání je vzorek zahříván na konstantní teplotu, která je realizována varem vody. V uspořádání podle ASTM D3523-92 (2002) [1], je vyhřívací lázeň napojena na chladič, a stanovení je zahájeno tehdy, když je dosaženo konstantního refluxu. Byl použit chladič kuličkový podle Allihna, s chlazením vodou. Jako teplosměnné kapaliny jsou normou [1], povoleny kromě vody i jiné kapaliny, například etylenglykol s bodem varu 197,2 °C.

Měření teploty je prováděno tenkým termočlánkem typu J, který je umístěn v centru válce z gázy. Zápis hodnot má být podle normy [1] realizován pomocí zapisovače. V provedení, které bylo použito v této práci, je pro zápis používáno PC zařízení vybavené digitalizačním programem. Rozlišení požadované normou [1], tj. 0,5 K bylo dodrženo.

Stanovení Mackey test bylo prováděno v souladu s požadavky normy pouze s několika rozdíly, které byly především vyvolány snahou o zajištění bezpečnosti při provádění zkoušek.

Jedná se o tyto změny:

1. Do vyhřívací kapaliny v plášti aparatury byl přidán kontrolní termočlánek pro měření teploty lázně.
2. Aparatura je vybavena teplotní pojistkou. Při překročení teploty vzorku 300 °C je vypnuto vyhřívání lázně. Toto opatření bylo zavedeno z důvodu ochrany aparatury, k jejímuž poškození by mohlo dojít při vysoké teplotě hoření vzorku a z důvodu možného zahřátí lázně od hořícího vzorku. Etylenglykol (CAS 107-21-1, chemický název ethan-1,2-diol), který je používán jako alternativní vyhřívací kapalina kromě destilované vody, má teplotu vznícení 380 °C.
3. Do pracovního postupu bylo zařazeno vážení aparatury před každým stanovením pro zjištění obsahu kapaliny a její případné doplnění. Aparatura není vybavena stavoznakem, který by umožnil vizuální kontrolu dostatečného obsahu kapaliny.
4. Pro vyhodnocení výsledků byl použit pouze rozdíl mezi referenční teplotou a teplotou vzorku. Výpočet hodnoty SHV byl proveden, ale nízká hodnota opravného koeficientu (-1,57 K) nemění podstatným způsobem hodnocení sklonu vzorku k samovznícení.

Stanovení jodového čísla

Stanovení bylo provedeno v akreditované zkušební laboratoři č. 1051, MVDr. Pavel Mikuláš, laboratoř pro vyšetření potravin. Sokolova 1b, 619 00 Brno, metodou PP CH 12 (ČSN 58 5761). Uvedená norma je v současné době neplatná a byla nahrazena normou ČSN EN ISO 3961. Výsledky stanovení jsou obsahem protokolu o zkoušce č. 2842 až 2848 ze dne 28. 7. 2009.

Experimentální výsledky

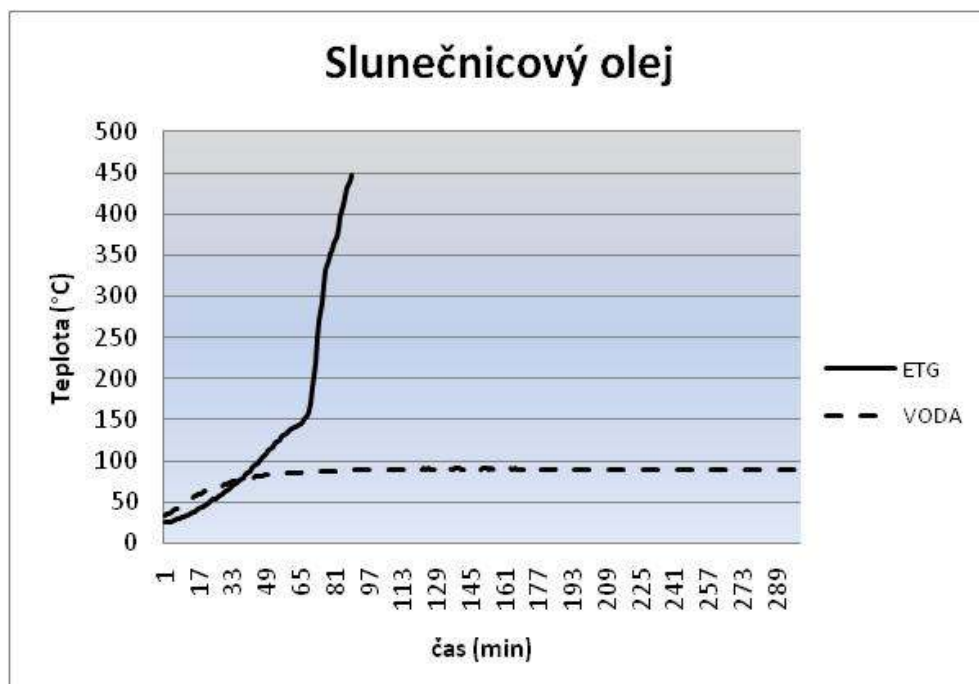
Výsledky stanovení jodového čísla jsou uvedeny v tabulce č. 1. V této tabulce jsou pro porovnání dále uvedeny hodnoty jodového čísla podle Baloga [2], které vychází ze stanovení řady vzorků olejů. Dále je zde uvedeno hodnocení sklonu k samozahřívání hodnocených druhů olejů, které bylo přebráno ze stejné publikace [2] a bylo provedeno na základě metody stanovení jodového čísla.

Tabulka č. 1: Hodnoty jodového čísla u hodnocených vzorků olejů a jejich porovnání s tabulkovými údaji[2]

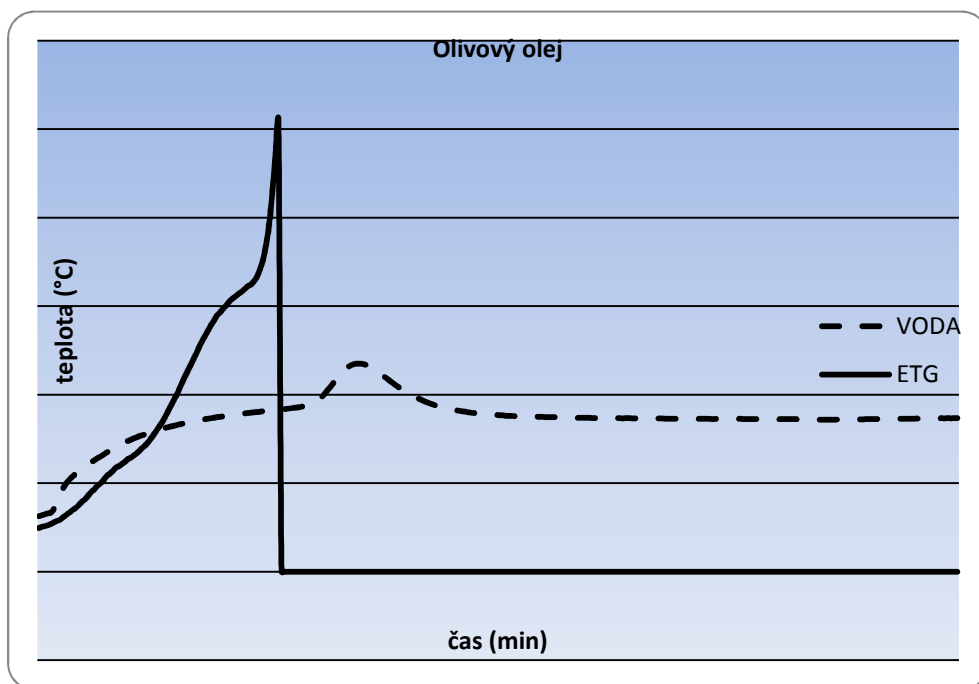
	Použitý olej	Jodové číslo	Jodové číslo podle [2]	Hodnocení podle [2]
1	CERESOL, rostlinný olej jednodruhový (J SO)	124	126 – 136	sporný
2	LUKANA, slunečnicový olej,	132	126 – 136	sporný
3	KAROLINA, Sunflower oil refined,	129	126 – 136	sporný
4	KAROLINA, Rapeseed oil refined,	108	95 – 105	sporný
5	CARBONELL, extra panenský olivový olej,	83	70 – 100	nemá
6	PROVITA, olej lněný panenský,	118	175 – 204	má
7	COMPERIO, vepřové škvarené sádlo	64	53 – 77	nemá

Z výsledků v tabulce č. 1 vyplývá, že laboratorně zjištěné hodnoty odpovídají hodnotám zjištěným z literatury [2], až na vzorek lněného oleje, který má velmi nízkou hodnotu jodového čísla. Takto nízká hodnota nebyla očekávána i proto, že lněný olej je hlavní součástí napouštěcích fermeží, které jsou známy svým značným sklonem k samovznícení.

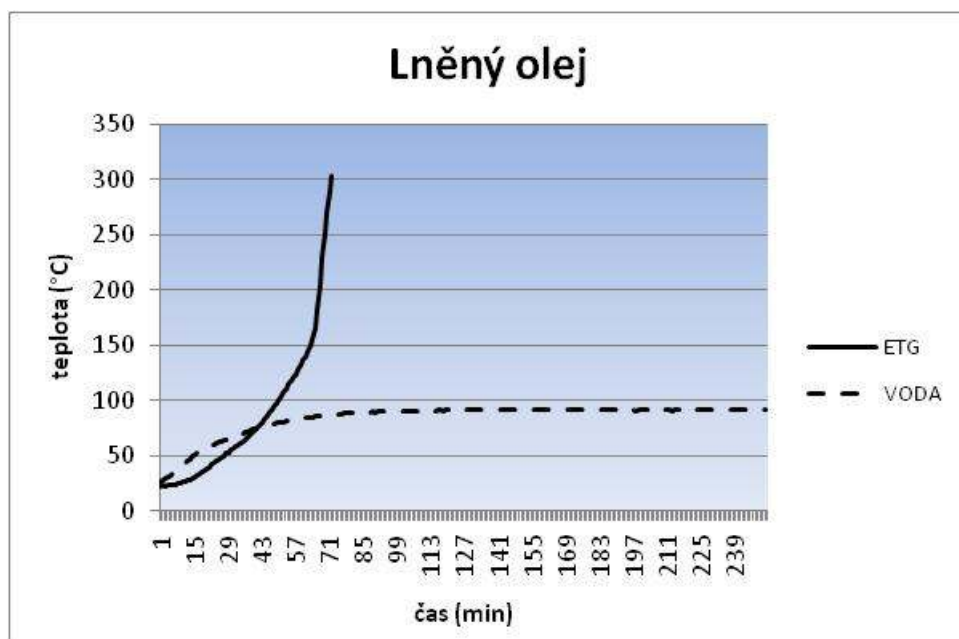
Metodou „Diferenciální Mackey test“ bylo provedeno měření 3 vzorků olejů při dvou teplotách za použití vody i za použití etylenglykolu. Průběh nárůstu teploty při teplotě blízké bodu varu vody (cca 97-101°C) a při teplotě blízké bodu varu etylenglykolu (cca 192-195°C) jsou uvedeny v grafech č. 1, 2 a 3. Pro hodnocení byl vybrán slunečnicový olej, s nejvyšší hodnotou jodového čísla, dále olivový olej, který má z rostlinných olejů nejnižší hodnotu jodového čísla a olej lněný, u kterého byla zjištěna nižší hodnota, než odpovídá údajům uváděným v literatuře.



Graf č. 1: Průběh stanovení náchylnosti slunečnicového oleje k samovznícení metodou Diferenciální Mackey test



Graf č. 2: Průběh stanovení náchylnosti olivového oleje k samovznícení metodou Diferenciální Mackey test



Graf č. 3: Průběh stanovení náchylnosti lněného oleje k samovznícení metodou Diferenciální Mackey test

Podle metody „Diferenciální Mackey test“ je sklon k samovznícení hodnocen podle rozdílu teplot mezi teplotou referenční a teplotou vzorku. Takto zpracované výsledky měření jsou uvedeny v tabulce č. 2. Hodnoty, které jsou v tabulce označeny jako „referenční teplota“, jsou hodnoty naměřené v referenční komoře, který obsahuje pouze čistou gázu bez vzorku, ve stejném čase, kdy je v komoře se vzorkem naměřena maximální teplota.

Tabulka č. 2: Přehled hodnot stanovení náchylnosti olejů k samovznícení metodou Diferenciální Mackey test

Druh oleje	Náplň lázně	Max. teplota vzorku (°C)	Referenční teplota (°C)	Rozdíl (°C)
slunečnicový olej	voda	90,73	89,66	1,07
slunečnicový olej	etylenglykol	446,40	155,78	287,73
olivový olej	voda	117,54	89,54	28,00
olivový olej	etylenglykol	254,45	162,20	92,25
lněný olej	voda	92,28	92,58	0,30
lněný olej	etylenglykol	303,01	165,90	137,11

Vyhodnocení výsledků

Z výsledků stanovení jodového čísla vyplývá, že nejvyšší náchylnost k samovznícení podle obsahu dvojných vazeb stanovených touto metodou má olej slunečnicový, pak následuje olej lněný a nejméně náchylný je olej olivový.

Zařazení lněného oleje jako druhého v pořadí, je výsledek, který nebyl očekáván. Ze známého složení těchto olejů vyplývá, že slunečnicový olej obsahuje podle [16] 47% kyseliny linolové, olivový olej pouze 9% kyseliny linolové a olej lněný obsahuje 30%

linolové a 45 % linolenové kyseliny. Nejvyšší sklon k samovznícení by tedy měl mít lněný olej, který obsahuje vedle linolové kyseliny se dvěma dvojnými vazbami také kyselinu linolenovou, která má tři dvojně vazby.

Tento rozdíl nemusí znamenat, že je chybně stanovena hodnota jodového čísla. Hodnocený výrobek, komerčně dostupný, může obsahovat příměsi, které snižují koncentraci nenasyčených kyselin, ale nejsou uvedeny ve složení oleje.

Další dva výsledky získané metodou jodového čísla jsou v souladu s literárními údaji uvedenými v tabulce č. 1 a s obsahem mastných kyselin. Nejnížší obsah kyseliny linolové a nejnižší hodnotu jodového čísla, menší než 100, má olej olivový.

Podle [2] jsou za rostlinné oleje se sklonem k samovznícení považovány takové oleje, které mají hodnotu jodového čísla vyšší než 100. Podle tohoto kritéria mají slunečnicový a lněný olej sklon k samovznícení, zatím co olivový sklon k samovznícení nemá.

Při hodnocení metodou „Diferenciální Mackey test“ byly určeny jiné výsledky. Žádný nebo prakticky zanedbatelný nárůst teploty byl při stanovení s použitím vodní lázně zaznamenán u slunečnicového i u lněného oleje a proto jsou vyhodnoceny jako bez náchylnosti k samovznícení.

Olivový olej naopak měl zřetelný, i když krátkodobý nárůst teploty. Pokud je sklon k samozáehřevu posuzován podle velikosti rozdílu mezi teplotou referenční a teplotou vzorku, pak při stanovení při této nižší teplotě je nejvíce náchylný k samovznícení olej olivový. Nicméně tento nárůst teploty nevedl k stálému nárůstu, který by mohl vést až ke vznícení. Po určité době se teplota vzorku snížila a zůstala konstantní.

Oxidace nenasyčených olejů je silně ovlivňována teplotou, a to bylo potvrzeno dalším stanovením metodou „Diferenciální Mackey test“, které bylo provedeno při vyšší teplotě. Jak vyplývá z tabulky č. 2, při teplotě blízké bodu varu etylenglykolu vykázaly všechny oleje nárůst teploty, takže je lze hodnotit jako náchylné k samovznícení. Pořadí bylo stejné jako při hodnocení metodou jodového čísla – nejvyšší nárůst teploty vykázal slunečnicový olej, pak následuje olej lněný a poslední je olej olivový.

Závěr

Z provedených měření vyplývají závěry, které se týkají jak použitých metod tak hodnocení nebezpečí spojeného s používáním rostlinných olejů a výrobků z nich vyrobených po jejich nanesení na pevný nosič.

Metoda stanovení jodového čísla je rychlá a jednoduchá metoda, vhodná zejména pro odlišení olejů s vysokých stupněm náchylnosti k samovznícení. S ohledem na zjištěné výsledky lze považovat za velmi náchylné k samovznícení takové oleje, jejichž jodové číslo je vyšší než 130. Původně uvažovaná hodnota, jodové číslo větší než 100, zahrnuje i takové rostlinné oleje, jejichž sklon k samovznícení je sporný.

Metodu jodového čísla nelze však použít jako jedinou metodu, protože nedetekuje látky aktivující oxidaci, jak jsou sikativy, které urychlují proces vysychání nátěrů. Proto zejména při hodnocení výrobků, tvořených směsí látek, jako jsou nátěrové hmoty, je nutné pro jejich hodnocení použít další metodu, nejlépe zvolenou ze skupiny metod, které hodnotí sklon k samovznícení na základě tepelného efektu.

Metoda „Diferenciální Mackey test“ je vhodnou metodou pro klasifikaci a vzájemné porovnání rostlinných olejů z hlediska jejich sklonu k samovznícení. Je poměrně rychlá a aparatura není příliš složitá. Nicméně by bylo třeba uvážit některé její úpravy s ohledem na bezpečnost obsluhy.

Využití hodnoty SHV jako kritéria hodnotícího sklon k samovznícení je poněkud sporné. Jestliže dojde k samozáehřevu, po kterém se teplota vzorku sníží a stabilizuje, viz stanovení olivového oleje ve vodní lázni, je kritérium použitelné pro materiály,

kteře se takto chovají. Jestliže ale dojde k takovému urychlení nárůstu teploty, že teplota nepřetržitě stoupá, viz stanovení všech olejů v lázni s etylenglykolem, je maximální dosažená teplota spíše hodnocením intenzity hoření v daných podmínkách, než sklonu k samovznícení.

Metoda „Diferenciální Mackey test“ také ukazuje, jak zvýšení teploty okolí zvyšuje riziko vzniku požáru, protože oxidace nenasyčených sloučenin je teplotou silně ovlivňována. Proto se u všech hodnocených vzorků projevil silný nárůst teploty při hodnocení prováděném v lázni s náplní etylenglykolu. Tento nárůst se projevil i u olejů, které při hodnocení na základě stanovení ve vodní lázni neprojevily žádný nebo pouze zanedbatelný nárůst teploty.

K této skutečnosti je uvedena také poznámka v normě [1], kde je v článku 1.4 uvedeno, že negativní výsledek nevyklučuje zahájení samovolného zahřívání při teplotě vyšší než je teplota, při které byl vzorek zkoušen.

Výsledky testu „Diferenciální Mackey test“ mohou být použity jako prvky hodnocení rizika vzniku požáru při manipulaci s hodnoceným materiálem, ale do tohoto hodnocení musí být zahrnuty i ostatní faktory, které s tímto rizikem souvisí.

Literatura

- [1] ASTM D3523-92 (2002) – Standard Test Method for Spontaneous Heating Values of Liquids and Solids (Differential Mackey Test), West Conshohocken, PA, USA: ASTM International, 2002. pp. 4
- [2] BALOG, Karol. *Samovznietenie*. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 1999. 133 s. ISBN 80-86111-43-1
- [3] BAYLON, A.; STAUFFER, E.; DELÉMONT, O. Evaluation of the Self-Heating Tendency of Vegetable Oils by Differential Scanning Calorimetry, *Journal of Forensic Sciences*. Volume 53, Issue 6, Date: November 2008, Pages: 1334-1343
- [4] BOWES, P. C. Self-heating: evaluating nad controlling the hazards. 1. vydání. Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo: Elsevier, 1984. s. 500. Department of the Environment, Building Research Establishment. ISBN 0-444-99624-9
- [5] ČSN EN ISO 3961 (588761). Živočišné a rostlinné tuky a oleje - Stanovení jodového čísla. Praha: Český normalizační institut, 01/2000. s. 10. Převzata vyhlášením ve Věstníku v anglickém jazyku (Animal and vegetable fats and oils -- Determination of iodine value)
- [6] ČSN EN 14111 (588818). Deriváty tuků a olejů - Methylestery mastných kyselin - Stanovení jodového čísla. Praha: Český normalizační institut, 12/2004. (Fat and oil derivatives - Fatty Acid methyl Esters (FAME) - Determination of iodine value)
- [7] ČSN 64 0351 (640351). Polyethery pro výrobu polyurethanů. Stanovení jodového čísla. Praha: Český normalizační institut, 08/1982.
- [8] ČSN 65 6164 (656164). Světlé ropné výrobky. Jodové číslo. Praha: Český normalizační institut, 10/1981. s. 6.
- [9] JONES, J. C. Commentary on the UN Test for Spontaneous Heating of Solid Substances. Letter to the Editor. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. vol. 13, Issue 2, 2000. pp. 177-178
- [10] SALGOVÁ, L.; DVOŘÁK, O. Hodnocení sklonu kapalných a pastovitých látek k samovznícení, porovnání jednodukomorového a dukomorového Mackey testeru. In *Požární ochrana 2009: Sborník přednášek z XVIII. ročníku mezinárodní konference, konané ve dnech 9. -10. září 2009*. Ostrava: VŠB - TU Ostrava, 2009, s. 528-535. ISBN 978-80-7385-067-8
- [11] Sdělení Ministerstva zahraničních věcí č. 13/2009 ze dne 24. 3. 2009, kterým se doplňují sdělení č. 159/1997 Sb., č. 186/1998 Sb., č. 54/1999 Sb.,

- č. 93/2000 Sb. m. s., č. 6/2002 Sb. m. s., č. 65/2003 Sb. m. s., č. 77/2004 Sb. m. s., č. 33/2005 Sb. m. s. a č. 21/2008 Sb. m. s. o vyhlášení přijetí změn a doplňků Přílohy A - Všeobecná ustanovení týkající se nebezpečných látek a předmětů a Přílohy B - Ustanovení o dopravních prostředcích a o přepravě Evropské dohody o mezinárodní silniční přepravě nebezpečných věcí (ADR). In Sbírka mezinárodních smluv. 2009, částka 6, s. 138 – 2536, ISSN 1801-0393
- [12] STEINLEITNER, Hans-Dietrich aj. Tabulky hořlavých a nebezpečných látek. Přel. Novotný V., Benda E. 1.vyd. Praha: Svaz Požární Ochrany ČSSR, 1980. s. 851.
- [13] UN Recommendations on the Transport of Dangerous Goods. Manual of Tests and Criteria. Fourth Revised Edition, United Nations publication, 2003. ISBN 92-1-039718-5
- [14] VĚŽNÍKOVÁ, H.: Methods of evaluation of coals from the viewpoint of their proneness to spontaneous combustion, In. 28. International conference of Safety in Mines Research Institutes, Sinaia, Romania: June 1999, (p. 287-297)
- [15] VĚŽNÍKOVÁ, H.; ADAMUS, A. Hodnocení průběhu samovznícovacího procesu pevných látek. Uhlí, rudy, geologický průzkum. 2007, roč. 14, č. 4, s. 32-36. ISSN 1210-7697
- [16] VĚŽNÍKOVÁ, Hana; VAŇÁSEK, Václav. Hodnocení rizika samozahřívání pevných látek ve směsi s oxidovatelnými oleji. ARPOS: Časopis Asociace rozvoja požiarnej ochrany Slovenska. 2006, č. 24, s. 16-23. ISSN 1335-5910
- [17] Vyhláška č. 232/2004 Sb. ze dne 30. 4. 2004, kterou se provádějí některá ustanovení zákona o chemických látkách a chemických přípravcích a o změně některých zákonů, týkajících se klasifikace, balení a označování nebezpečných chemických látek a chemických přípravků. In Sbírka zákonů ČR, 2004, částka 76, s. 4218 – 4222.
- [18] Vyhláška č. 369/2005 Sb. ze dne 26. 9. 2005, kterou se mění vyhláška č. 232/2004 Sb., kterou se provádějí některá ustanovení zákona o chemických látkách a chemických přípravcích a o změně zákonů, týkajících se klasifikace, balení a označování nebezpečných chemických látek a chemických přípravků. Sbírka zákonů ČR, 2005, částka 128, s. 6254 - 6924.
- [19] ZARROUK, J; O'SULLIVAN, M. J.; ST GEORGE, J. D. Modelling the spontaneous combustion of coal: the adiabatic testing procedure. Combustion Theory and Modelling, Volume 10, Issue 6 December 2006. pp. 907 – 926

